

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050347

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 013 514.2
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 22 February 2005 (22.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

03 FEB 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 013 514.2

Anmeldetag:

19. März 2004

Anmelder/Inhaber:

OXENO Olefinchemie GmbH, 45772 Marl/DE

Bezeichnung:Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen
in Anwesenheit von neuen phosphororganischen
Verbindungen**IPC:**

C 07 C, C 07 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stanschus

Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen in Anwesenheit von neuen phosphororganischen Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von neuen phosphororganischen Verbindungen und deren Metallkomplexen in katalytischen Reaktionen und die Hydroformylierung von Olefinen in Anwesenheit dieser Verbindungen.

Als Hydroformylierung (sogenannte Oxierung oder Oxo-Synthese) wird die Reaktion zwischen einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu dem um ein C-Atom reicheren Aldehyd bezeichnet. Häufig werden in diesen Reaktionen als Katalysatoren Verbindungen von Übergangsmetallen der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Verbindungen des Rhodiums und des Kobalts.

Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im Vergleich zur Katalyse mit Kobaltverbindungen in der Regel den Vorteil höherer Selektivität bei milderer Reaktionsbedingungen und ist damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium katalysierten Hydroformylierung werden zumeist Komplexverbindungen eingesetzt, die aus Rhodium und Liganden mit Phosphor-, Stickstoff- oder Sauerstoff-Donoratomen, bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite. Eine Übersicht über Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1&2, VCH, Weinheim, New York, 1996.

Jedes Katalysatorsystem (Kobalt oder Rhodium) hat seine spezifischen Vorzüge. Je nach Einsatzstoff und Zielprodukt werden unterschiedliche Katalysatorsysteme, bestehend aus Metall und einem oder mehreren Liganden verwendet. Arbeitet man mit Rhodium und Triphenylphosphin, lassen sich α -Olefine bei niedrigeren Synthesegas-Drücken hydroformylieren. Als phosphorhaltiger Ligand wird in der Regel Triphenylphosphin im Überschuss verwendet, wobei ein hohes Ligand/Rhodium-Verhältnis erforderlich ist, um die

Selektivität der Reaktion zum kommerziell gewünschten n-Aldehydprodukt zu erhöhen. Um die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen, wäre es wünschenswert, bei gleichen Resultaten den Ligandenüberschuss zu verringern.

- 5 US 4,694,109 und US 4,879,416 betreffen Bisphosphinliganden und ihren Einsatz in der Hydroformylierung von Olefinen bei niedrigen Synthesegas-Drücken. Besonders bei der Hydroformylierung von Propen werden mit Liganden dieses Typs hohe Aktivitäten und hohe n/i-Selektivitäten erreicht.

- 10 In WO 95/30680 werden weitere zweizählige Phosphinliganden und ihr Einsatz in der Katalyse, unter anderem auch in Hydroformylierungsreaktionen, beschrieben.

Ferrocenverbrückte Bisphosphine werden beispielsweise in US 4,169,861, US 4,201,714 und US 4,193,943 als Liganden für Hydroformylierungen offenbart.

15

Der Nachteil von zweizähligen Phosphinliganden - wie die oben aufgezählten - ist die relativ aufwendige Herstellung, die die Wirtschaftlichkeit von technischen Prozessen reduziert. Zusätzlich nimmt deren Aktivität bei länger-kettigen Olefinen und bei Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen in der Regel stark ab.

20

- Rhodium-Monophosphit-Komplexe sind geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung von verzweigten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, jedoch ist die Selektivität für endständig hydroformylierte Verbindungen gering. Aus EP 0 155 508 ist die Verwendung von bisarylensubstituierten Monophosphiten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von
25 sterisch gehinderten Olefinen, z. B. Isobuten bekannt.

- Rhodium-Phosphit-Komplexe katalysieren die Hydroformylierung von linearen Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen, wobei überwiegend endständig hydroformylierte Produkte entstehen, dagegen werden verzweigte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen
30 nur in geringem Maße umgesetzt. Diese Phosphite ergeben bei ihrer Koordination an ein Übergangsmetallzentrum Katalysatoren von gesteigerter Aktivität, doch ist das

Standzeitverhalten dieser Katalysatorsysteme, unter anderem wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphitliganden, unbefriedigend. Durch den Einsatz von substituierten Bisaryldiolen als Edukte für die Phosphitliganden, wie in EP 0 214 622 oder EP 0 472 071 beschrieben, konnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden.

5

Rhodiumkomplexe dieser Liganden sind aktive Hydroformylierungskatalysatoren für α -Olefine. In US 4,668,651, US 4,748,261 und US 4,885,401 werden Polyphosphitliganden beschrieben, mit denen α -Olefine, aber auch 2-Buten mit guter Selektivität zu den terminal hydroformylierten Produkten umgesetzt werden können. In US 5,312,996 werden zweizählige Liganden dieses Typs auch zur Hydroformylierung von Butadien eingesetzt.

Im Vergleich zu Phosphinliganden zeichnen sich Phosphitliganden in der Regel mit höheren Aktivitäten aus. Zusätzlich ist ihre meist einfache und kostengünstige Herstellung von Vorteil.

15 Phosphor-Verbindungen vom Typ Benzodiazaphosphorinon sowie Benzoxazaphosphorinon sind in der Literatur wohl bekannt (siehe Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2000, 162, 81-218). Es werden ihre Synthesen und Reaktivitäten mit Ketonen sowie ihre Komplexierung an Übergangsmetallen beschrieben.

20 Diese Verbindungen wurden aber nicht in der Katalyse, weder als Liganden noch als Metallkomplexe eingesetzt.

Neda et al beschreiben in J. Fluorine Chem. 1995, 71, 65-74 die Umsetzung von Benzodiazaphosphorinon-Derivaten mit fluorierten Ketonen unter Trimethylamin-Katalyse.

25 Die Benzodiazaphosphorinon-Derivate wurden jedoch nicht in der Katalyse eingesetzt.

Fei et al beschreiben in Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 1763-1772 die Synthese von Bisphosphorliganden mit Benzodiazaphosphorinon-Bausteinen und die Komplexierung an Pt-Komplexen. Von einem Einsatz in der Katalyse wurde nicht berichtet.

30

Borkenhagen et al berichten in Z. Naturforsch. B Chem. Sci. 1996, 51, 1627-1638 von

Chromkomplexen mit Benzodiazaphosphorinonliganden. Diese Komplexe wurden nicht in der Katalyse eingesetzt.

Neda et al. beschreiben in Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 1996, 113, 287-294 die
5 Synthese von Benzoxazaphosphorinonen und untersuchen die Reaktivität dieser Systeme, jedoch nicht in katalytischen Reaktionen.

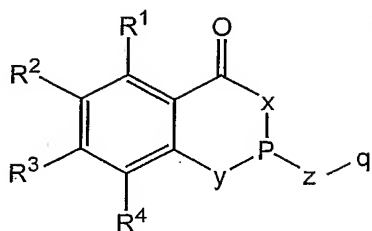
Kuliev et al untersuchten die Reaktivität von Chlorbenzoxazaphosphorinone. Die Ergebnisse
sind in Zh. Obshch. Khim. 1986, 56, 2797-8 zusammengefasst. Die Verbindungen wurden
10 nicht in der Katalyse eingesetzt.

In Chem. Ber. 1994, 127, 1579-86 berichten Neda et al u.a. von 2,2'-[(1,1'-Biphenyl)-2,2'-
diylbis(oxy)]bis-benzoxazaphosphorinonen und die Komplexierung von Gold. Weder die
Phosphor-Verbindung an sich, noch der Gold-Komplex wurden in der Katalyse untersucht.

15 In US 6,664,427 wird ein Hydroformylierungsverfahren beschrieben, bei dem spezielle bidentate Phosphorliganden, die zwei trivalente Phosphoratome aufweisen, die an eine α -Hydroxybenzoesäureamid- oder α -Hydroxybenzoesäureimid-Gruppe gebunden sind, eingesetzt werden.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung zur Verfügung zu stellen. Dabei soll bei der Umsetzung von α -Olefinen die Aktivität zu Aldehyden gesteigert werden und bei Olefinen mit innenständigen
25 Doppelbindungen sowohl die Aktivität als auch die Regioselektivität zu endständigen Aldehyden erhöht werden.

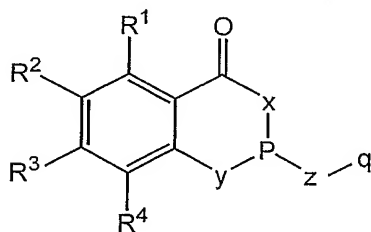
Es wurde überraschend gefunden, dass Hydroformylierungen von Olefinen in Anwesenheit von Heteroacylphosphiten gemäß der allgemeinen Formel (1),



(1)

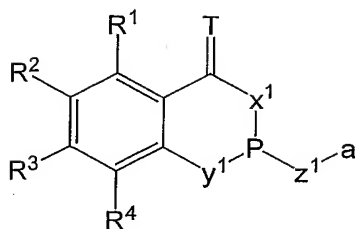
die nicht zwei α -Hydroxybenzoesäureamid-Gruppen aufweisen, in der gewünschten Weise verbessert ablaufen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, umfassend die Umsetzung eines Monoolefins oder Monoolefingemisches mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Heteroacylphosphits gemäß der allgemeinen Formel (1) oder einem entsprechenden
- 10 Elemente



(1)

- wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und q jeweils gleich oder verschieden für einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt
- 15 aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 70 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen, x, y, z unabhängig
- 20 voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt und x, y, z nicht gleichzeitig für O stehen, mit der Maßgabe, dass wenn q einen Rest aufweist, der eine Struktureinheit (6c)



(6c)

aufweist, wobei die Reste R^1 bis R^4 die Bedeutung gemäß Formel (1) aufweisen, x^1 , y^1 , z^1 unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt, T ein Sauerstoff oder ein Rest NR^{30} ist, wobei R^{30} eine der Bedeutungen von q besitzt, die Position a als Anknüpfungspunkt dient,

x und x^1 nicht gleichzeitig N sein dürfen und x nicht N sein darf wenn T gleich NR^{30} ist.

In bevorzugten Ausführungsformen weisen q, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die genannten Bedeutungen für Kohlenwasserstoffreste auf, jedoch sind die Reste unsubstituiert mit einer Anzahl Kohlenstoffatomen von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 25.

Weiterhin stehen R^5 , R^6 und R^7 bevorzugt für H, oder einen unsubstituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen.

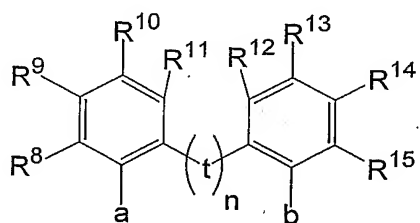
Es ist möglich, dass je zwei benachbarte Reste R^1 bis R^4 (R^1 und R^2 , R^2 und R^3 , R^3 und R^4) zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem bilden.

In einem bevorzugten Heteroacylphosphit gemäß Formel (1) ist der Rest q aus Aromaten oder Heteroaromaten, die unsubstituiert oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ mit $j = 0 - 9$, $-OR^5$, $-COR^5$, $-CO_2R^5$, $-CO_2M$, $-SiR^5_3$, $-SR^5$, $-SO_2R^5$, $-SOR^5$,

$-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, oder $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, substituiert sind, wobei R^5 , R^6 und M wie zuvor definiert sind, ausgewählt.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird ein Heteroacylphosphit der Formel (1) eingesetzt, dessen Rest q aus den Resten $-\text{W}-\text{R}$ besteht, wobei W ein zweibindiger substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, gemischt aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, gemischt aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, heteroaromatischer, gemischt aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen ist und der Rest R für ein $-\text{OR}^5$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, Phosphit, Phosphonit, Phosphinit, Phosphin oder Heteroacylphosphit oder ein Rest gemäß Formel (6c) steht, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzt, jedoch bevorzugt unabhängig voneinander H , unsubstituierter aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet.

In einem bevorzugt eingesetzten Heteroacylphosphit gemäß Formel (1), der einen Rest q mit $-\text{W}-\text{R}$ aufweist, steht W für einen Rest gemäß Formel (2)



(2)

wobei R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von q besitzen, bevorzugt unabhängig voneinander für einen einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H , F , Cl , Br , I , $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander aus H , einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes

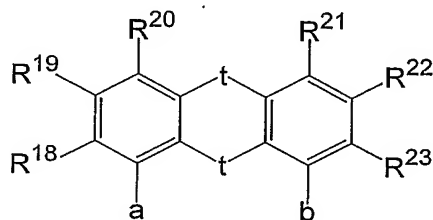
Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen.

t steht für einen Rest $\text{CR}^{16}\text{R}^{17}$, $\text{SiR}^{16}\text{R}^{17}$, NR^{16} , O oder S. R^{16} und R^{17} sind wie R^5 oder R^6 definiert, n steht für 0 oder 1 und die Positionen a und b dienen als Anknüpfungspunkte.

5

Es ist möglich, dass je zwei benachbarte Reste R^8 bis R^{15} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

10 In einem weiteren, im Verfahren einsetzbaren Heteroacylphosphit der Formel (1) besitzt W die Bedeutung der Formel (3)



(3)

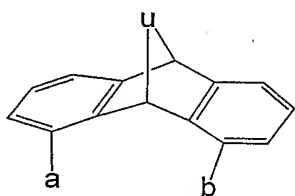
15 wobei R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} und R^{23} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von q besitzen, bevorzugt unabhängig voneinander für einen einwertigen, substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$ stehen, wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder
25 Phosphoniumion ist, stehen.

Die Positionen a und b in den Formeln 2 und 3 dienen als Anknüpfungspunkte zu dem Rest R und zu z gemäß Formel (1).

t steht für einen Rest $\text{CR}^{16}\text{R}^{17}$, $\text{SiR}^{16}\text{R}^{17}$, NR^{16} , O oder S, wobei R^{16} und R^{17} wie R^5 oder R^6 definiert sind und die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

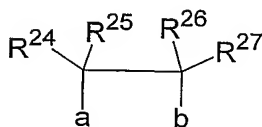
- 5 Wiederum ist es möglich, dass je zwei benachbarte Reste R^{18} bis R^{23} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

10 In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei den Heteroacylphosphiten der Formel (1), die einen Rest q mit $-\text{W}-\text{R}$ aufweisen, das W für einen Rest gemäß der Formel (4) stehen

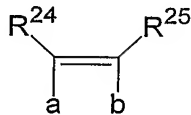


(4)

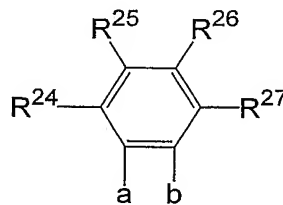
15 wobei u für eine zweiwertige Gruppe steht, ausgewählt unter Resten der Formeln (5a), (5b) und (5c)



(5a)



(5b)



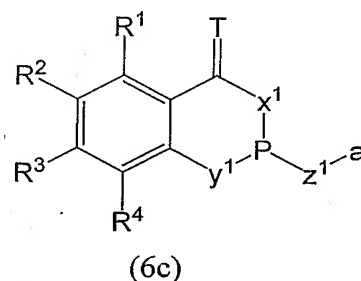
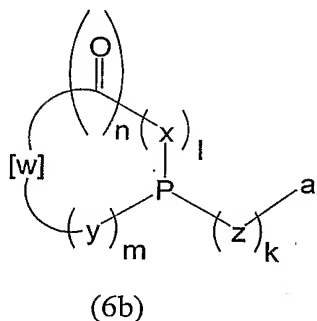
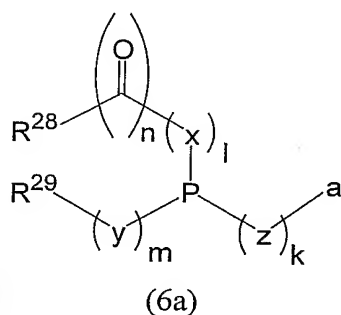
(5c)

20 in denen R^{24} , R^{25} , R^{26} und R^{27} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von q besitzen, bevorzugt unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-
25 alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-

heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, -CF₃, -CH₂(CF₂)_jCF₃ mit j = 0 – 9, -OR⁵, -COR⁵, -CO₂R⁵, -CO₂M, -SiR⁵₃, -SR⁵, -SO₂R⁵, -SOR⁵, -SO₃R⁵, -SO₃M, -SO₂NR⁵R⁶, -NR⁵R⁶, -N=CR⁵R⁶ stehen, wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion stehen und die Position a und b als Anknüpfungspunkte für u dienen.

Auch hier ist es möglich, dass je zwei benachbarte Reste R²⁴ bis R²⁷ zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

In einem bevorzugt eingesetzten Heteroacylphosphit der Formel (1), der einen Rest q mit -W-R aufweist, steht R für Reste gemäß den allgemeinen Formeln (6a), (6b) und (6c):

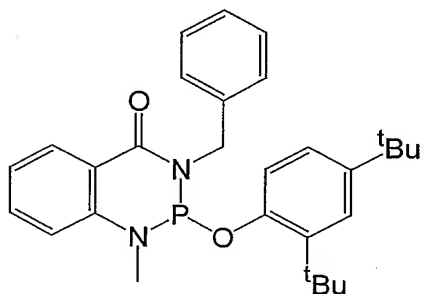


wobei R²⁸ und R²⁹ jeweils gleich oder unabhängig voneinander verschieden eine der Bedeutungen von R¹ besitzen, bevorzugt jedoch für einen einwertigen unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen stehen, m = 0 oder 1 ist, n = 0 oder 1 ist, k = 0 oder 1 ist, l = 0 oder 1 ist und die Position a als Anknüpfungspunkt dient. R¹, R², R³, R⁴, q, W, x, y, z besitzen die genannten Bedeutungen und wobei die Reste R¹ bis R⁴ die Bedeutung gemäß Formel (1) aufweisen, x¹, y¹, z¹ unabhängig voneinander O, NR⁷, S bedeuten, wobei R⁷ eine der Bedeutungen von q besitzt, T ein Sauerstoff oder ein Rest

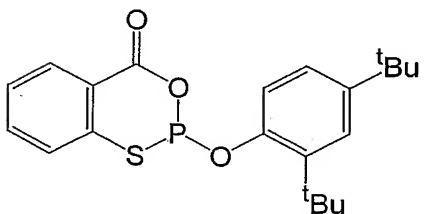
NR^{30} ist, wobei R^{30} eine der Bedeutungen von q besitzt, die Position a als Anknüpfungspunkt dient, und im Fall von R gleich $6c$, x und x^1 nicht gleichzeitig N sein dürfen und x nicht N sein darf wenn T gleich NR^{30} ist.

- 5 Je zwei benachbarte Reste R^{24} bis R^{27} können zusammen ein annelliertes, substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

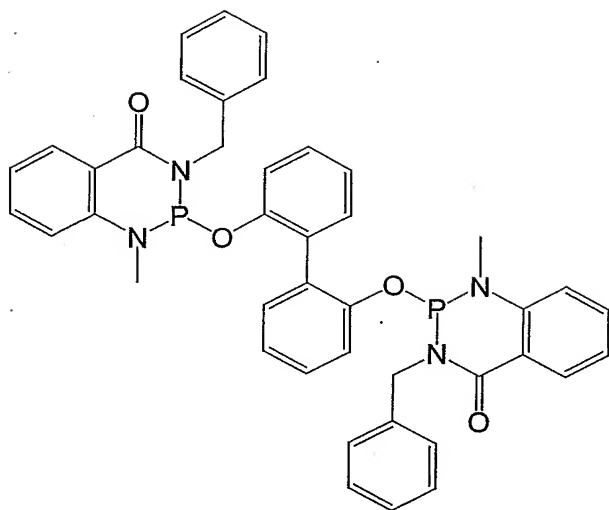
Die folgenden, beispielhaft genannten Phosphitliganden können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, wobei Me für eine Methyl-, ^tBu für eine tertiär-Butyl- und Ph für eine Phenyl-Gruppe steht.



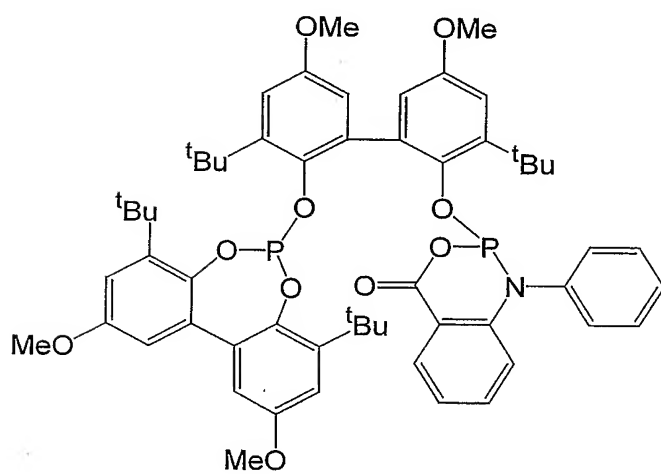
(A)



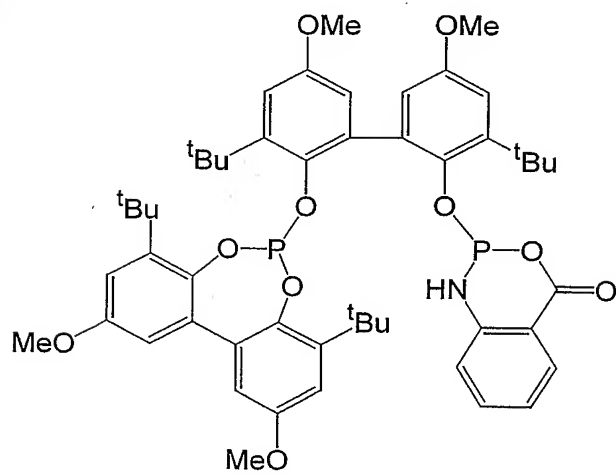
(B)



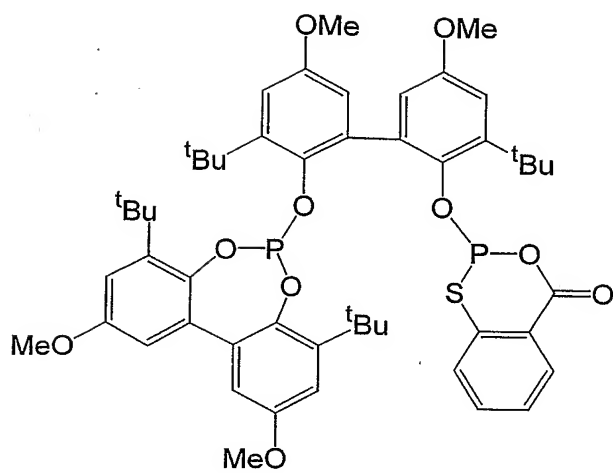
(C)



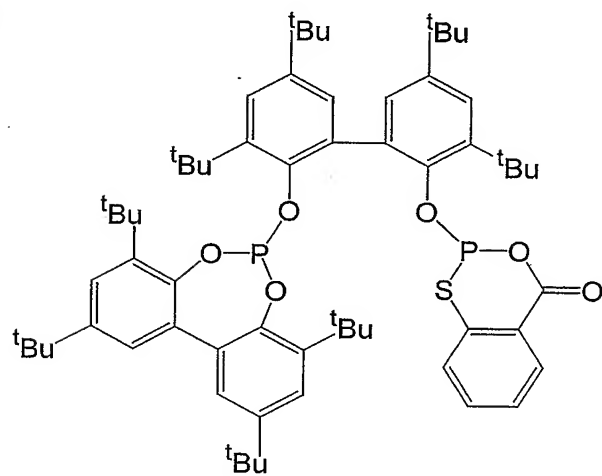
(D)



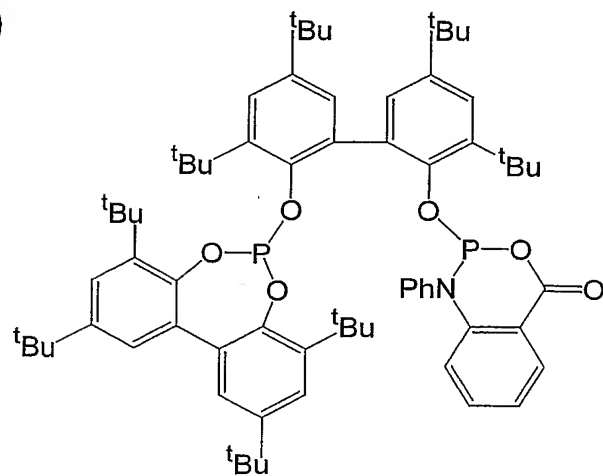
(E)



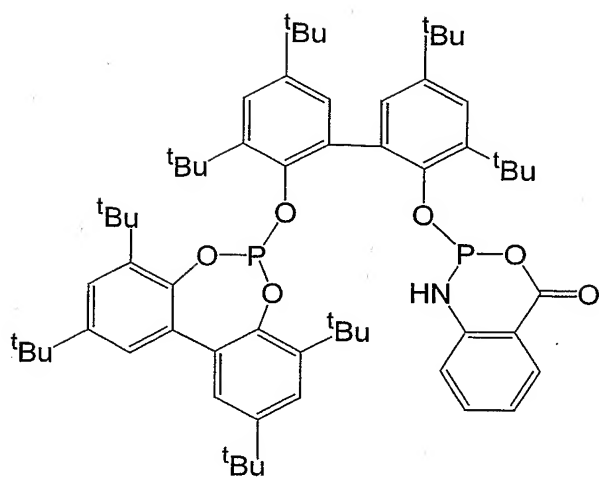
(F)



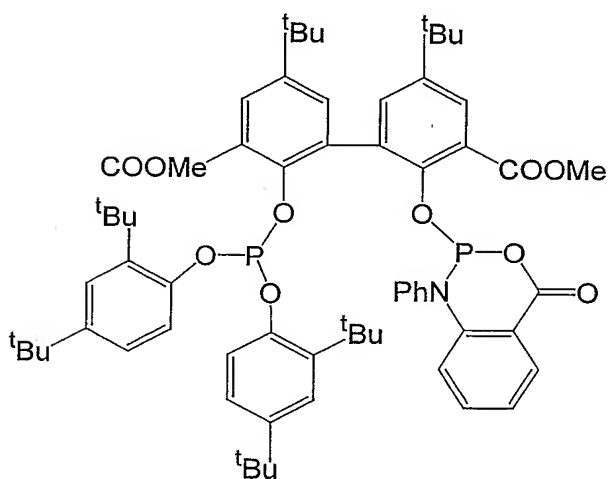
(G)



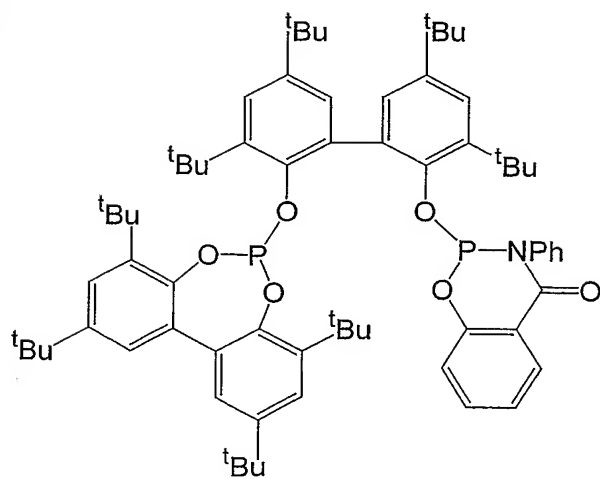
(H)



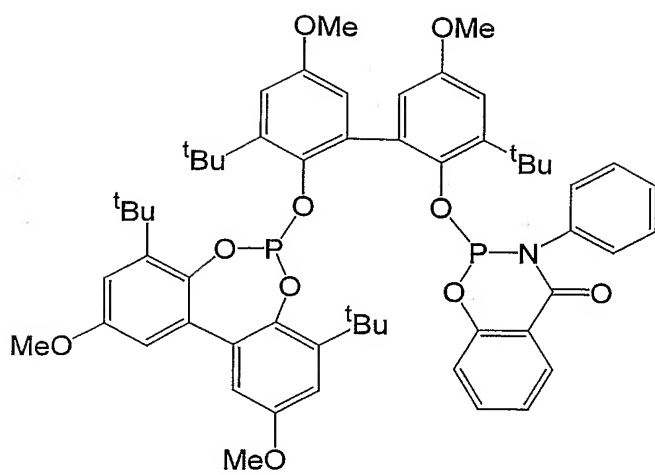
(J)



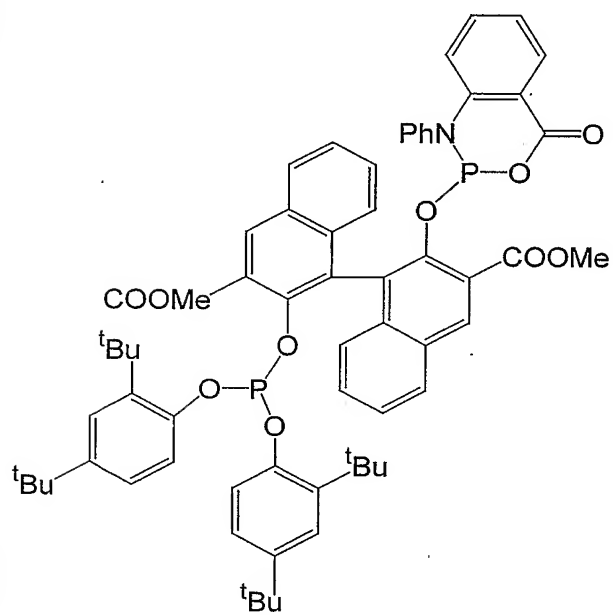
(K)



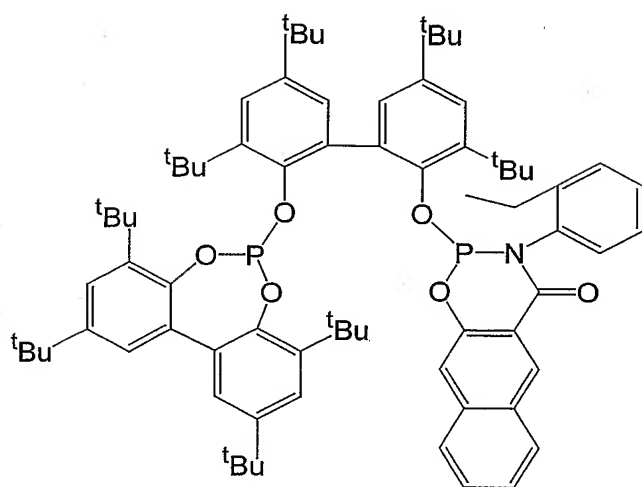
(L)



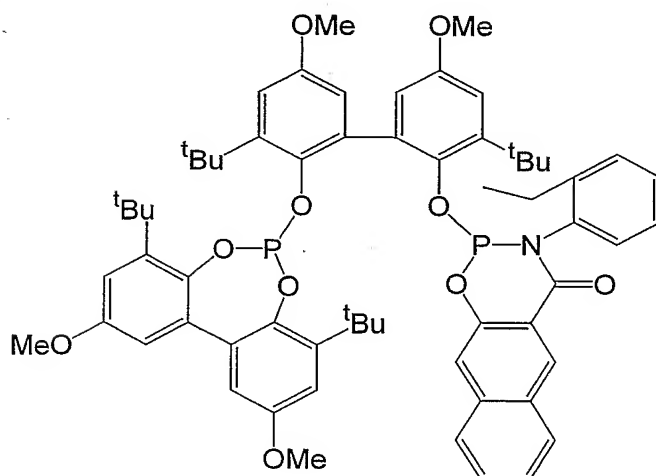
(M)



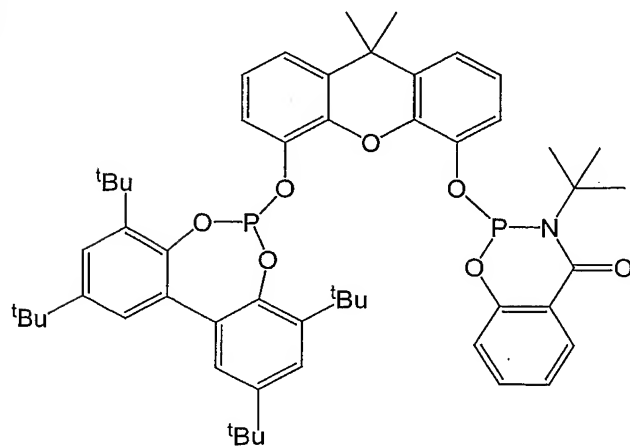
(N)



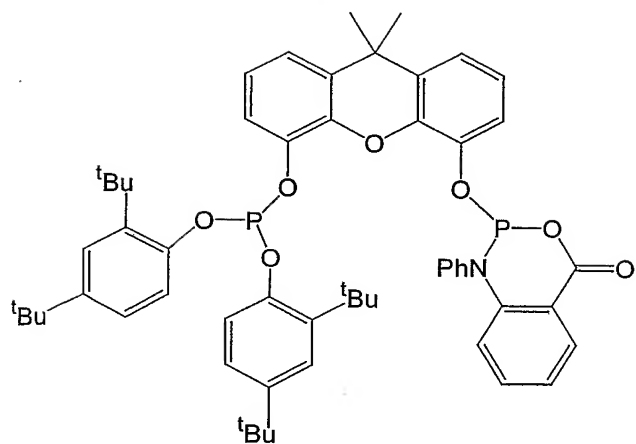
(O)



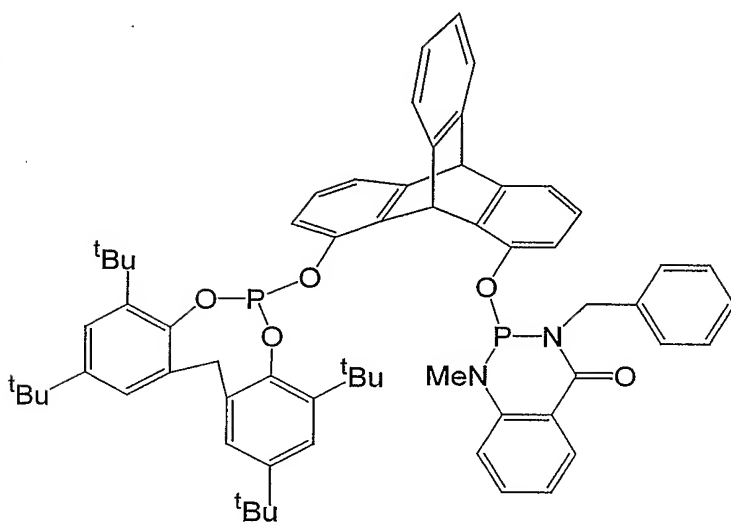
(P)



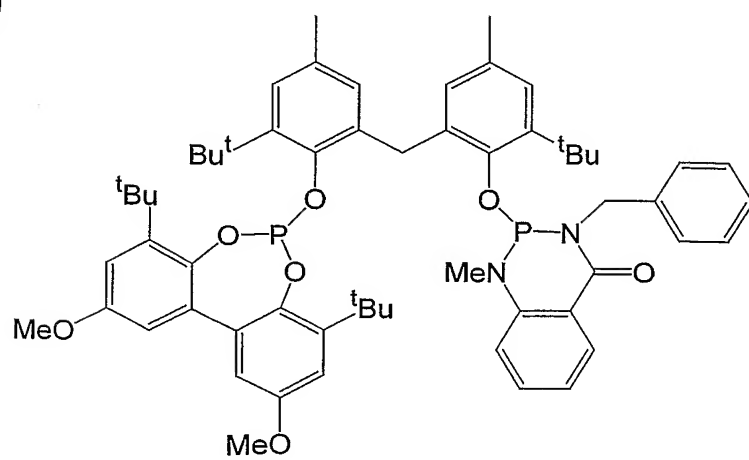
(Q)



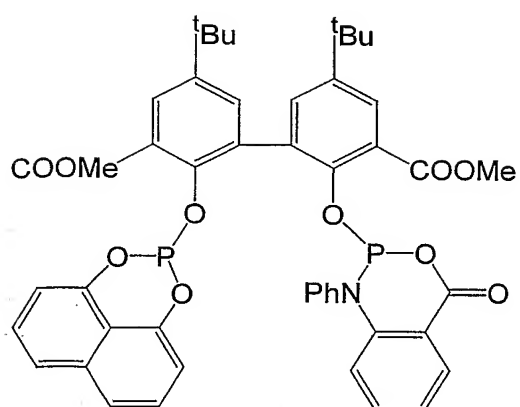
(R)



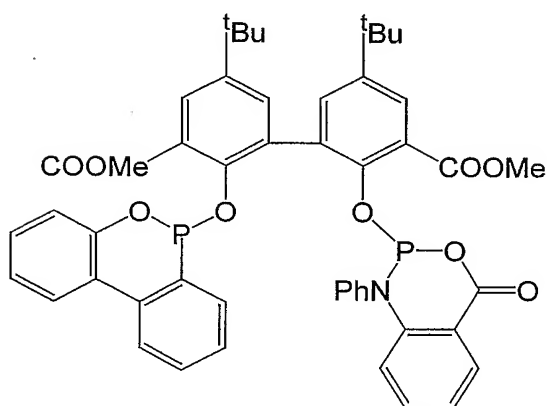
(S)



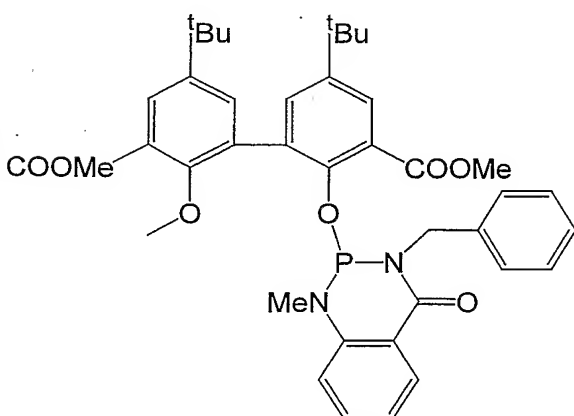
(T)



(U)



(V)

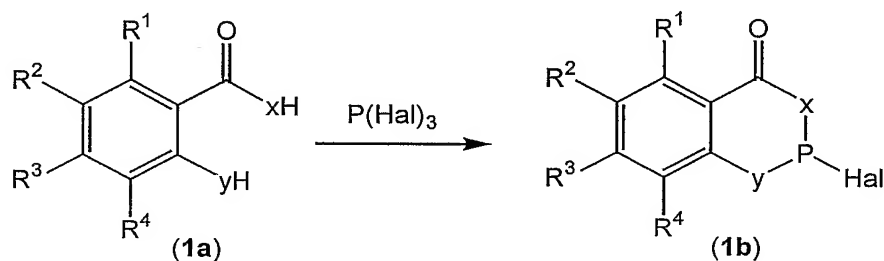


(W)

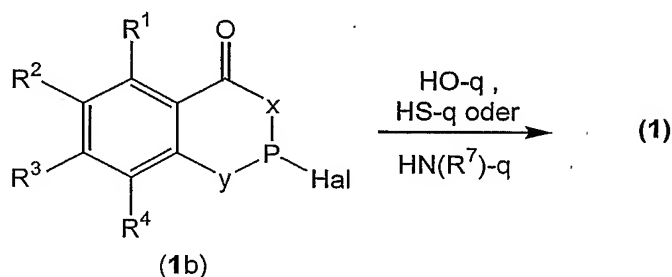
Heteroacylphosphite gemäß Formel (1) können durch eine Folge von Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, Aminen, Thiolen, Carbonsäuren, Carbonsäureamiden, Thiocarbonsäuren, α -Hydroxyarylcarbonsäuren, α -Hydroxyarylcarbonsäureamiden, α -Hydroxyarylthiocarbonsäuren, α -Aminoarylcarbonsäuren, α -Aminoarylcarbonsäureamiden,

α -Aminoarylthiocarbonsäuren, α -Mercaptoarylcarbonsäuren, α -Mercaptoarylcarbonsäure-
amiden und/oder α -Mercaptoarylthiocarbonsäuren, bei denen Halogenatome am Phosphor
gegen Sauerstoff-, Stickstoff-, und/oder Schwefelgruppen ausgetauscht werden, hergestellt
werden. Das grundsätzliche Vorgehen wird beispielhaft an einem Weg zu Verbindungen
5 gemäß der allgemeinen Formel (1) illustriert:

In einem ersten Schritt wird eine Verbindung der Formel (1a) mit einem Phosphortrihalogenid
 $P(\text{Hal})_3$, wie etwa PCl_3 , PBr_3 und PJ_3 , vorzugsweise Phosphortrichlorid PCl_3 , ohne Base oder
in Gegenwart einer Base, die in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, zu
der Verbindung der Formel (1b) umgesetzt.



In einem zweiten Reaktionsschritt wird aus der Verbindung (1b) durch Reaktion mit einem
15 Alkohol HO-q oder mit einem Amin $\text{HN}(\text{R}^7)\text{-q}$ oder mit einem Thiol HS-q ohne Base oder in
Gegenwart einer Base, die in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, das
gewünschte Heteroacylphosphit gemäß Formel (1) erhalten.



20 Die Reste R^1 bis R^4 , R^7 und x , y und q haben die bereits genannten Bedeutungen.

Da die eingesetzten Alkohole, Amine, Thiole bzw. Carbonsäurederivate und ihre

Folgeprodukte häufig fest sind, werden die Umsetzungen im Allgemeinen in Lösungsmitteln durchgeführt. Als Solventien werden nicht protische Lösungsmittel, die weder mit den Alkoholen, Aminen, Thiolen bzw. Carbonsäurederivaten noch mit den Phosphorverbindungen reagieren, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Ether
5 wie Diethylether oder MTBE (Methyl-tertiärbutylether) oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol.

Bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, Aminen, Thiolen bzw. Carbonsäurederivaten entsteht Halogenwasserstoff, der durch Erhitzen entweicht oder durch
10 zugegebene Basen in äquivalenten oder in katalytischen Mengen gebunden wird. Beispiele für Basen sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin oder N-Methylpyrrolidinon. Teilweise ist es auch sinnvoll, die Alkohole vor der Reaktion in Metallalkoholate zu überführen, zum Beispiel durch Reaktion mit Natriumhydrid oder Butyllithium.

15 Die eingesetzten Lösemittel müssen weitestgehend wasser- und sauerstofffrei sein, dabei werden Lösemittel mit einem Wassergehalt von 0 bis 500 ppm bevorzugt, besonders bevorzugt von 0 bis 250 ppm. Der Wassergehalt kann beispielsweise durch das Verfahren nach Karl Fischer bestimmt werden.

20 Die Trocknung des Lösemittels kann durch Destillation des Lösemittels über ein geeignetes Trockenmittel oder durch Durchströmen des Lösemittels durch eine beispielsweise mit Molekularsieb 4 Å gefüllte Kartusche oder Säule geschehen.

Die Syntheseschritte laufen vorzugsweise bei Temperaturen von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab; in den
25 meisten Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, zu arbeiten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Metalle der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Metalle sind
30 Rhodium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Eisen, Ruthenium, Osmium, Chrom, Molybdän und Wolfram. Besonders bevorzugt wird Rhodium als Metall eingesetzt. Die

Katalysatormetalle können in Form von Salzen oder Komplexen in die Reaktion eingebracht werden, im Falle von Rhodium sind z.B. Rhodiumcarbonyl, Rhodiumnitrat, Rhodiumchlorid, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (acac = Acetylacetonat), Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat oder Rhodiumnonanoat geeignet.

5

Aus den Heteroacylphosphitliganden gemäß Formel (1) und dem Katalysatormetall bildet sich unter den Reaktionsbedingungen die aktive Katalysatorspezies. Bei der Hydroformylierung wird bei Kontakt mit Synthesegas ein Carbonylhydrid-Heteroacylphosphit-Komplex gebildet. Die Heteroacylphosphite und gegebenenfalls weitere Liganden können in freier Form zusammen mit dem Katalysatormetall (als Salz oder Komplex) in die Reaktionsmischung gegeben werden, um die aktive Katalysatorspezies in situ zu erzeugen. Es ist weiterhin auch möglich, einen Heteroacylphosphitmetallkomplex, der die o. g. Heteroacylphosphitliganden und das Katalysatormetall enthält, als Precursor für den eigentlichen katalytisch aktiven Komplex einzusetzen. Diese Heteroacylphosphitmetallkomplexe werden hergestellt, indem man das entsprechende Katalysatormetall der 4. bis 10. Gruppe in elementarer Form oder in Form einer chemischen Verbindung mit dem Heteroacylphosphitliganden umsetzt. Es kann vorteilhaft sein, wenn Heteroacylphosphitliganden gemäß Formel (1) im Überschuss eingesetzt werden, so dass in dem Hydroformylierungsgemisch Heteroacylphosphitliganden als freier Ligand vorhanden ist.

20

Im erfindungsgemäßen Verfahren können neben den Liganden gemäß der Formel (1) weitere Liganden für das eingesetzte Metallatom verwendet werden.

Als zusätzliche, im Reaktionsgemisch vorhandene Liganden können phosphorhaltige Liganden, vorzugsweise Phosphine, Bisphosphite, Phosphonite oder Phosphinite eingesetzt werden.

Beispiele für solche Liganden sind:

Phosphine: Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)phosphin, Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tri-(1-naphthyl)phosphin,

Tribenzylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-t-butylphosphin.

Phosphite: Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit.

Phosphonite: Methyl-diethoxyphosphin, Phenyl-dimethoxyphosphin, Phenyl-di-phenoxyphosphin, 2-Phenoxy-2H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind.

Gängige Phosphinitliganden sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate Diphenyl(methoxy)phosphin und Diphenyl(ethoxy)phosphin.

Die Heteroacylphosphite bzw. Heteroacylphosphitmetallkomplexe können in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, bevorzugt mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von 6 bis 12 und ganz besonders bevorzugt von 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatomen, zu den entsprechenden Aldehyden eingesetzt werden. Hierbei werden bevorzugt Heteroacylphosphitkomplexe mit Metallen der 8. Gruppe als Katalysator-Vorläufer verwendet.

Vorzugsweise werden 1 bis 500 mol, bevorzugt 1 bis 200 mol und besonders bevorzugt 2 bis 50 mol des erfindungsgemäßen Heteroacylphosphits pro mol Metall der 8. Gruppe des Periodensystems eingesetzt. Frischer Heteroacylphosphitligand kann zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Heteroacylphosphit, d.h. nicht am Metall koordiniert, konstant zu halten.

Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt vorzugsweise im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, bevorzugt im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

Die mit den Heteroacylphosphiten der Formel I bzw. den entsprechenden Metallkomplexen durchgeführten Hydroformylierungsreaktionen können nach bekannten Vorschriften, wie z. B. in J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Seite 95 ff., (1980) beschrieben, durchgeführt werden. Die Olefinverbindung(en) wird (werden) in Gegenwart des Katalysators mit einem Gemisch aus CO und H₂ (Synthesegas) zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden umgesetzt.

Die Reaktionstemperaturen betragen vorzugsweise von 40 °C bis 180 °C und bevorzugt von 75 °C bis 140 °C. Die Drücke, unter denen die Hydroformylierung abläuft, betragen vorzugsweise von 1 bis 300 bar Synthesegas und bevorzugt von 10 bis 64 bar. Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid (H₂/CO) im Synthesegas beträgt vorzugsweise von 10/1 bis 1/10 und bevorzugt von 1/1 bis 2/1.

Der Katalysator bzw. der Ligand ist homogen im Hydroformylierungsgemisch, bestehend aus Edukten (Olefinen und Synthesegas) und Produkten (Aldehyden, Alkoholen, im Prozess gebildete Hochsieder), gelöst. Optional kann zusätzlich ein Lösungsmittel verwendet werden.

Aufgrund ihres relativ hohen Molekulargewichtes besitzen die Heteroacylphosphite eine geringe Flüchtigkeit. Sie können daher einfach von den leichter flüchtigen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Sie sind in den gängigen organischen Solventien ausreichend gut löslich.

Die Edukte für die Hydroformylierung sind Olefine oder Gemische von Olefinen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständiger C=C-Doppelbindung. Bevorzugte Edukte sind allgemein α -Olefine wie Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, sowie Dimere und Trimere des Butens (Isomerengemische).

Die Hydroformylierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispiele für technische Ausführungen sind Rührkessel, Blasensäulen, Strahldüsenreaktoren, Rohrreaktoren, oder Schlaufenreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten

versehen sein können.

Die Reaktion kann durchgehend oder in mehreren Stufen erfolgen. Die Trennung der entstandenen Aldehydverbindungen und des Katalysators kann durch eine herkömmliche Methode, wie Fraktionierung, Extraktion, Nanofiltration mit entsprechenden Membranen, durchgeführt werden. Technisch kann dies beispielsweise über eine Destillation, über einen Fallfilmverdampfer oder einen Dünnschichtverdampfer erfolgen. Die gilt besonders, wenn der Katalysator in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst von den niedriger siedenden Produkten abgetrennt wird. Die abgetrennte Katalysatorlösung kann für weitere Hydroformylierungen verwendet werden. Bei Einsatz niederer Olefine (z. B. Propen, Buten, Penten) ist auch ein Austrag der Produkte aus dem Reaktor über die Gasphase möglich.

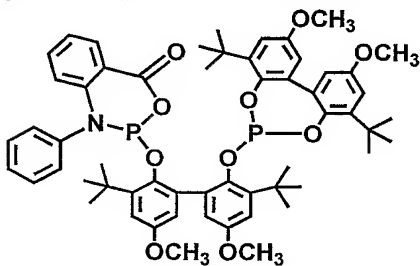
Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Carbonylierung, Hydrocyanierung, Isomerisierung von Olefinen oder Amidocarbonylierung in Anwesenheit von Heteroacylphosphinen der Formel (1) oder deren Komplexe, mit Metallen der 4. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und q jeweils gleich oder verschieden für einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatische, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 70 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ mit $j = 0 - 9$, $-OR^5$, $-COR^5$, $-CO_2R^5$, $-CO_2M$, $-SiR^5_3$, $-SR^5$, $-SO_2R^5$, $-SOR^5$, $-SO_3R^5$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^5R^6$, $-NR^5R^6$, $-N=CR^5R^6$, stehen, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen, x, y, z unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von R^1 besitzt.

Die Reste q , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , x, y und z besitzen die genannten Bedeutungen. Die für die Hydroformylierung genannten bevorzugten Variationen von Verbindungen der Formel (1) gelten für diese Reaktionen analog.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung veranschaulichen. Bei allen

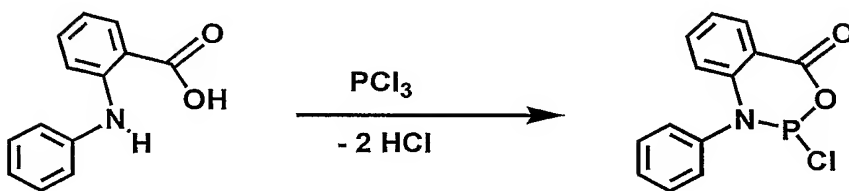
Beispielen wurde mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas gearbeitet. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet.

Beispiel 1: Darstellung von Ligand (D)



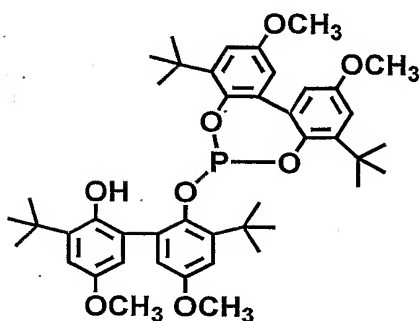
(D)

a) Darstellung des Cl-Phosphorbausteins (Φ)

(Φ)

- 10 Zu einer Suspension von 20 g (93,79 mmol) Diphenylamin-2-carbonsäure in Toluol (80 ml) werden bei Raumtemperatur langsam 17,65 ml einer 5,315 M (steht für molar also mol/l) Maßlösung von Phosphortrichlorid in Toluol (93,79 mmol) getropft. Nach Beendigung der PCl_3 -Zugabe wird langsam im Wasserbad auf 90 °C erwärmt. Man rührt bei dieser Temperatur bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 5 h), erhitzt noch 1 h unter Rückfluss und filtriert. Der Filterkuchen wird mit 2 x 10 ml kaltem Toluol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockne eingeeengt und in 60 ml Dichlormethan aufgenommen. Filtration, Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt die spektroskopisch reine Cl-P-Verbindung (Φ) in Form einer dunkelrotbraunen sirupösen Flüssigkeit. Ausbeute: 18,0 g (61 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2)
- 15 δ 135,1 ppm.
- 20

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Δ)



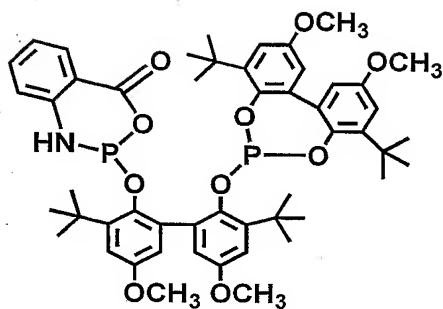
(Δ)

Die Verbindung (Δ) wurde wie in EP 1 201 675 sowie wie in D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1739 beschrieben hergestellt.

c) Darstellung von (D)

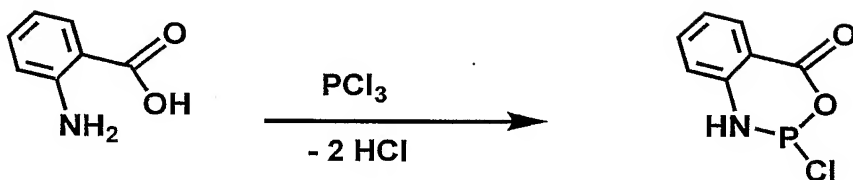
Zu einer Lösung von 2,721 g (3,653 mmol) des Hydroxyphosphites (Δ) in THF (36 ml) gibt man bei -20°C unter Rühren 11,4 ml einer 0,32 M (molaren) Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (3,653 mmol). Die resultierende Mischung wird bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 1,014 g (3,653 mmol) der unter a) beschriebenen Verbindung (Φ) in THF (15 ml) gegeben. Man rührt die rotbraune Lösung 4 h, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum und verrührt den erhaltenen Rückstand mit Hexan (60 ml) auf. Es wird filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether extrahiert (50 ml). Die Extraktionslösung wird für 1 Tag bei 5°C gelagert, man filtriert, wäscht den Filterkuchen mit Hexan (1 x 8 ml) und trocknet 2 h bei 60°C bei 0,1 mbar. Ausbeute: 1,593 g (44 %). Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{N}$ = 986,08 g/mol): C 68,73 (69,43), H 6,76 (6,64), P 6,09 (6,28), N 1,48 (1,42) %. FAB-MS: m/e 985 (4 %, M^+), 744 (30 %), 727 (100 %). ^{31}P -NMR (Toluol- D_8): 8114,9 (d, J_{PP} = 22,2 Hz), 117,4 (d, J_{PP} = 5,5 Hz), 138,9 (d, J_{PP} = 22,2 Hz), 141,2 (d, J_{PP} = 5,5 Hz) ppm.

20 Beispiel 2: Darstellung von Ligand (E)



(E)

a) Darstellung des Cl-Phosphorbausteins (Γ)

(Γ)

Zu einer Suspension von 20 g (145,83 mmol) Anthranilsäure in Toluol (105 ml) werden bei Raumtemperatur langsam 28,24 ml einer 5,315 M Maßlösung von Phosphortrichlorid in Toluol (145,84 mmol) getropft. Nach Beendigung der PCl_3 -Zugabe wird langsam im Wasserbad auf 90 °C erwärmt. Man rührt bei dieser Temperatur bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 5 h) und erhitzt noch 1 h unter Rückfluss. Anschließend wird vom öligen Rückstand dekantiert und das Toluol im Vakuum abgetrennt. Man nimmt den Rückstand in Dichlormethan (80 ml) auf, filtriert und engt die Lösung auf 50 % des Ausgangsvolumens ein. Nach 3-tägiger Lagerung bei 5 °C wird die gebildete feinkristalline gelbe Substanz bei -15 °C abfiltriert und anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7,76 g (26 %) spektroskopisch reine Cl-P-Verbindung $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) 8135,1 ppm.

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Δ)

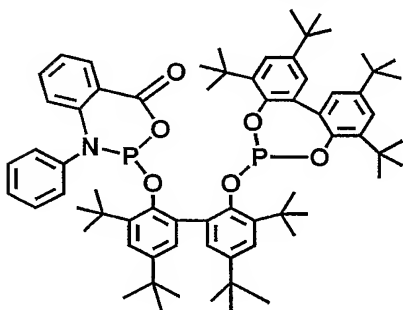
Zur Darstellung von (Δ) vergleiche die Angaben zur Synthese des Liganden (D).

c) Darstellung von (E)

4,1 g Hydroxyphosphit (Δ) (5,50 mmol) in THF (53 ml) werden bei -20 °C mit 3,44 ml einer

1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium (5,50 mmol) deprotoniert. Die so erhaltene Lösung des Lithiumsalzes gibt man tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 1,108 g (5,50 mmol) der unter a) beschriebenen Verbindung (Γ) in THF (23 ml). Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der erhaltene Rückstand solange mit siedendem Hexan (80 ml) extrahiert, bis nur noch Spuren (Δ) enthalten sind (erkennbar am scharfen Phosphorsignal bei 140,7 ppm in CD_2Cl_2). Der Rückstand wird mit Diethylether (50 ml) extrahiert. Man engt das Etherfiltrat ein und erhält 2,0 g (40 %) eines gelben, spektroskopisch reinen Feststoffes. P-Analyse (ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{61}\text{O}_{10}\text{NP}_2$ = 909,99 g/Mol): P 6,95 (6,81) %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 118,0, 124,0, 136,2, 141,8 ppm. FAB-MS: m/z 910 (40 %, M^+), 727 (100%).

Beispiel 3: Darstellung von Ligand (H)

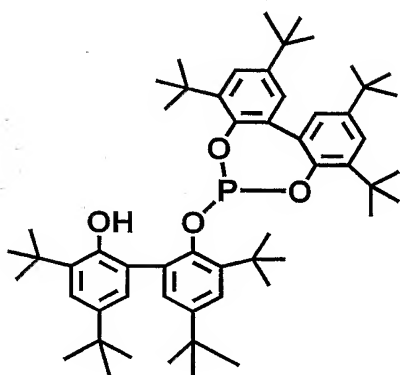


(H)

a) Darstellung des Cl-Phosphorbausteins (Φ)

Die Darstellung des Cl-Phosphorbausteins (Φ) erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben.

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Σ)



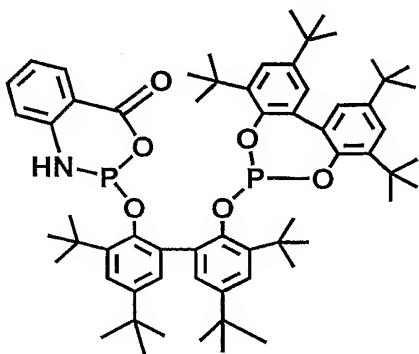
(Σ)

Die Verbindung (Σ) wurde wie in EP 1 201 675 bzw. wie in D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1739 beschrieben hergestellt.

c) Darstellung von Ligand (H)

Die Darstellung erfolgt analog zur Synthese von Ligand (D). Die Reaktion erfolgte mit 2,518 g (2,97 mmol) Hydroxyphosphit (Σ), einer äquimolaren Menge von *n*-Butyllithium, eingesetzt als 0,32 M Lösung in Hexan, und 0,825 g (2,97 mmol) der Verbindung (Φ) in insgesamt 50 ml THF. Nach Aufarbeitung werden 1,51 g (47 % der Theorie) des spektroskopisch reinen Liganden (H) in Form eines hellbraunen Feststoffes isoliert. Elementaranalyse (ber. für $C_{69}H_{89}O_6P_2N = 1090,41$ g/Mol): C 76,10 (76,00), H 8,46 (8,23), N 1,31 (1,29) P 5,68 (5,68) %. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 113,1, 116,0, 141,7 ppm. CI-MS (Isobutan): m/e 1090 (65 %, M^+), 832 (100 %).

Beispiel 4: Darstellung von Ligand (J)



(J)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zur Synthese von (E). Ausgehend von 2,418 g (2,847 mmol) Hydroxyphosphit-Verbindung (Σ), einer äquimolaren Menge von *n*-Butyllithium, eingesetzt als 0,32 M Lösung in Hexan, und 0,573 g (2,847 mmol) der für die Synthese von (E) verwendeten Verbindung (Γ) in insgesamt 55 ml THF werden 0,837 g (29 % der Theorie) des spektroskopisch reinen Liganden (J) in Form eines gelben Feststoffes isoliert. Elementaranalyse (ber. für $C_{63}H_{85}O_6P_2N=1014,31$ g/Mol): C 74,86 (74,60), H 8,43 (8,45), N 1,26 (1,38) P 5,44 (6,10) %. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 119,5, 123,8, 140,0, 143,0 ppm. EI-MS: m/e 1015 (13 %, M^+), 833 (83 %), 440 (100 %).

Hydroformylierungsbeispiele 5 bis 15

Die Hydroformylierungsversuche wurden in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Begasungsrührer und Druckpipette ausgestatteten 200 ml-Autoklaven der Fa. Buddeberg, Mannheim, durchgeführt. Für die Versuche wurden im Autoklav unter Argonatmosphäre folgende Lösungen des Rhodiums in Form von $[acacRh(COD)]$ ($acac=$ Acetylacetonat-Anion, $COD=$ Cycloocta-1,5-dien) als Katalysatorvorstufe in Toluol eingefüllt: Für Versuche mit 14 Masse-ppm Rhodium 10 ml einer 0,604 mM Lösung, für Versuche mit 28 Masse-ppm Rhodium 20 ml einer 0,604 mM Lösung, für Versuche mit 140 Masse-ppm Rhodium 10 ml einer 6,04 mM Lösung. Anschließend wurde die entsprechende Menge der in Toluol gelösten Phosphitverbindung, in der Regel 5 Ligandäquivalente pro Rhodium, zugemischt. Durch Zugabe von weiterem Toluol wurde das Anfangsvolumen der Katalysatorlösung auf 41 ml für die Reaktion mit 1-Octen bzw. den *n*-Octenen (= Mischung von 1-Octen, 2-Octen, 3-Octen und 4-Octen mit ca. 3 % 1-Octenanteil) und auf 51,5 ml für die Reaktion mit 2-Penten eingestellt. In die Druckpipette gab man 15 ml 1-Octen bzw. *n*-Octene oder 4,5 ml 2-Penten, die Masse des Olefins wurde zuvor bestimmt. Nach Austausch der Argonatmosphäre durch Spülen mit Synthesegas ($CO/H_2=1:1$) wurde bei einem Synthesegasdruck von 11-13 bar (33 bar für 1-Octen) unter Rühren (1500 U/min) auf folgende Temperaturen aufgeheizt:

- a) Versuche mit 1-Octen: 100 °C,
- b) Versuche mit *n*-Octenen: 130 °C,
- c) Versuche mit 2-Penten: 120 °C.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf 20 bar (50 bar für 1-Octen) erhöht und das Olefin zugegeben. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck (Nachdruckregler der Fa. Bronkhorst, NL) über die in der Tabelle 1 angegebenen Reaktionszeiten geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Versuchszeit auf
 5 Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und unter Rühren mit Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurden unmittelbar nach Abschalten des Rührers entnommen, mit 5 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

Tabelle 1: Beispiele für die Hydroformylierung mit den Liganden (D), (E), (H) und (J)

Bsp-Nr.	Ligand	Olefin	Rh [ppm]	Olefin:Rh	T[°C],p[bar],t[h]	Ausbeute [%]	n-Selektivität [%]
5	(D)	1-Octen	28	7850	100, 50, 3	70	97,3
6 *	(D)	1-Octen	14	15700	100, 50, 3	56	97,5
7	(D)	2-Penten	140	621	120, 20, 6	74	86,6
8	(D)	n-Octene	140	1570	130, 20, 6	40	81,1
9	(E)	1-Octen	28	7850	100, 50, 3	87	85,3
10	(E)	n-Octene	140	1570	130, 20, 6	76	59,4
11	(H)	1-Octen	14	15700	100, 50, 3	44	84,0
12	(H)	1-Octen	28	7850	100, 50, 3	51	87,1
13	(J)	2-Penten	140	1570	120, 20, 3	34	86,8
14	(J)	1-Octen	28	7850	100, 50, 3	84	86,0
15	(J)	2-Penten	140	1570	120, 20, 3	100	65,9
16	(X)	1-Octen	40	12613	120, 20, 3	46,2	92,4

10 * Verhältnis Ligand/Rhodium=10:1

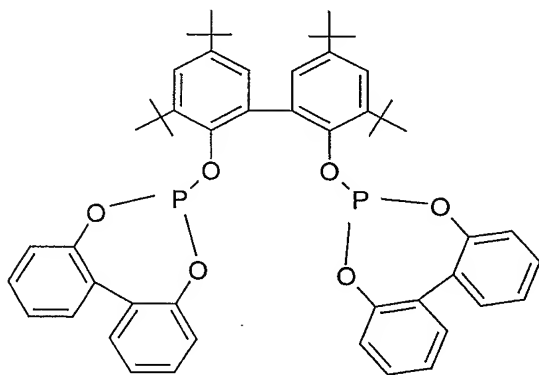
Vergleichsbeispiel 16

Der Hydroformylierungsversuch wurde in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Rührer und Druckpipette ausgestatteten 100 ml-Autoklaven der Fa. Parr durchgeführt. Für die Versuche wurden im Autoklav unter Argonatmosphäre eine Lösung des Rhodiums in Form von Rh-nonanoat als Katalysatorvorstufe in Toluol eingefüllt: Für
 15 Versuche mit 40 Masse-ppm Rhodium wurden 3,1 ml einer 0,734 mM Lösung verwendet.

Anschließend wurde die entsprechende Menge von 5 Ligandäquivalenten pro Rhodium der in Toluol gelösten Phosphitverbindung X zugemischt. Durch Zugabe von weiterem Toluol wurde die Anfangsmasse der Katalysatorlösung auf 29 g für die Reaktion mit 1-Octen bzw. den *n*-Octenen (= Mischung von 1-Octen, 2-Octen, 3-Octen und 4-Octen) eingestellt. In die
 5 Druckpipette gab man 29 g 1-Octen bzw. *n*-Octene. Bei einem Synthesegasdruck von 11-13 bar unter Rühren (1000 U/min) wurde auf 120 °C aufgeheizt.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf 20 bar erhöht und das Olefin zugegeben. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck (Nachdruckregler der Fa.
 10 Bronkhorst, NL) über die in der Tabelle angegebenen Reaktionszeiten geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Versuchszeit auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und entleert. Während der Reaktion wurden Proben gezogen, mit 1 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

15 Der Vergleichsversuch ergibt bei 120 °C eine *n*-Selektivität, die z.B. mit den Beispielen 1 und 2 vergleichbar ist. Die Ausbeute ist aber trotz der höheren Reaktionstemperatur mit 46,2 % deutlich niedriger (Tabelle 1).



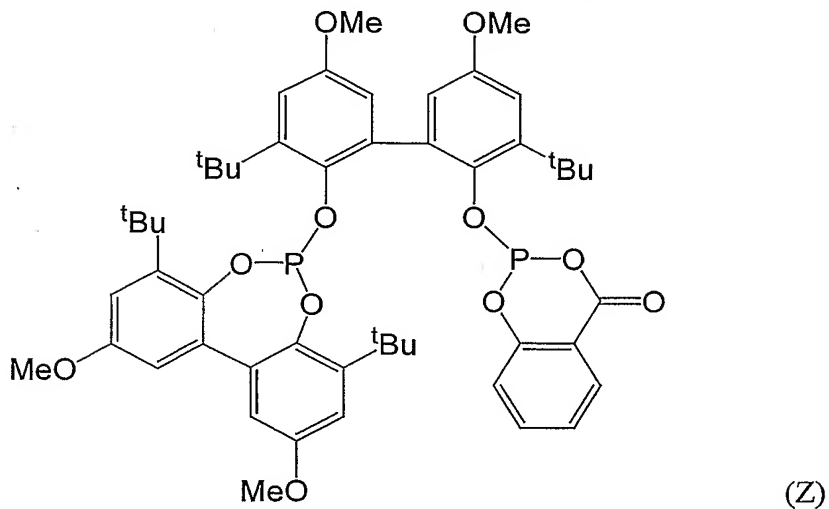
(X)

20

Vergleichsbeispiel 17

Analog zu den Versuchen 5 und 6 wurden die Beispielversuche 5b und 6b mit einem Liganden der Formel Z durchgeführt. Die Herstellung des Liganden Z kann z. B. DE 100 53 272 entnommen werden. In den Beispielen 5b und 6b werden durchweg geringere

n-Selektivitäten beobachtet als bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Liganden erhalten werden (Tabelle 2).

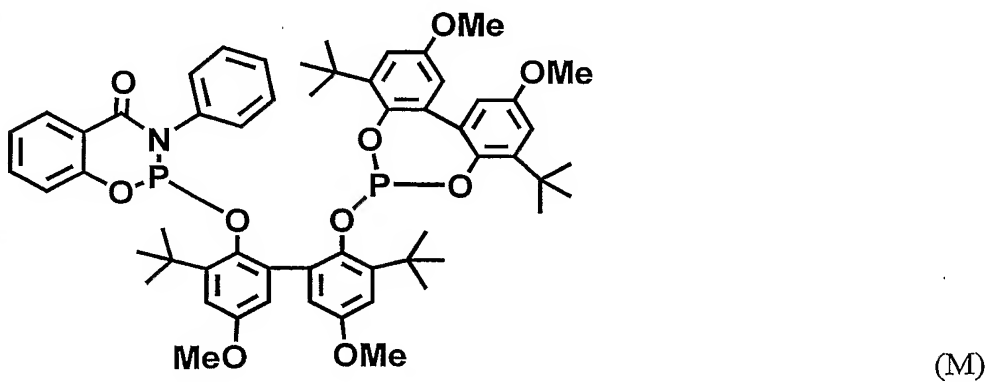


5 Tabelle 2: Vergleichsbeispiele mit dem Liganden Z

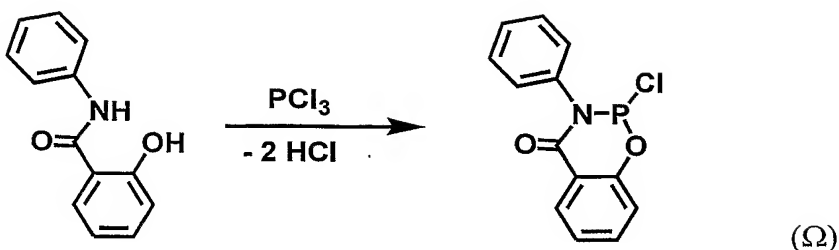
Bsp -Nr.	Ligand	Olefin	Rh [ppm]	Olefin:Rh	T[°C],p[bar],t[h]	Ausbeute [%]	<i>n</i> -Selekti- vität [%]
5b	Z	1-Octen	28	16220	100, 50, 3	63,7	38,3
6b*	Z	1-Octen	14	31563	100, 50, 3	61,5	43,8

* Verhältnis Ligand/Rhodium=10:1

Beispiel 18: Darstellung von Ligand (M)



a) Darstellung des P-Cl-Bausteins (Ω)



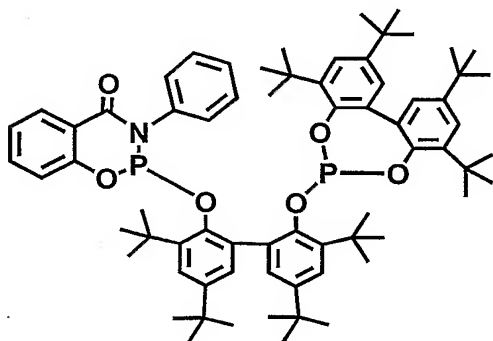
Zu einer Suspension von 9,99 g (46,85 mmol) Salizylanilid in Toluol (42 ml) tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren 17,2 ml einer 2,73 M Lösung (46,85 mmol) von Phosphortrichlorid in Toluol. Man erhitzt anschließend 5,5 h unter Rückfluss, filtriert nach Erkalten und engt im Vakuum zur Trockne ein. Das so gewonnene Produkt (Ω) ist nach NMR-spektroskopischem Befund ca. 95%ig und wurde wie erhalten für die weitere Synthese eingesetzt. Die Reinheit kann durch eine Umkristallisation aus Toluol weiter erhöht werden. Ausbeute: 12,23 g (93 % der Theorie). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 139,6 ppm.

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Δ)

Zur Darstellung von (Δ) vergleiche die Angaben zur Synthese des Liganden (D).

c) Darstellung des Liganden (M)

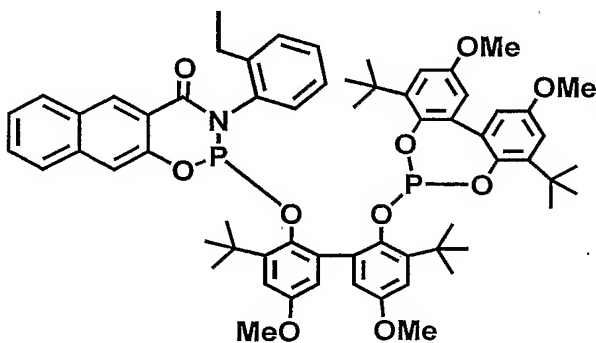
Zu einer Lösung von 3,065 g (4,114 mmol) des Hydroxyphosphites (Δ) in THF (50 ml) gibt man bei -20°C unter Rühren eine äquimolare Menge *n*-Butyllithium in Form einer 0,32 M Lösung in Hexan. Man rührt noch 15 min, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und gibt die so erhaltene Lösung bei 0°C zu einer Lösung von 1,20 g (4,32 mmol, ca. 5 % Überschuss) der Cl-Phosphorverbindung in THF (20 ml). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 16 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird zunächst mit 3x 20 ml Hexan und dann mit 50 ml siedendem Toluol extrahiert. Einengen des Toluolfiltrates auf die Hälfte, Zugabe von 25 ml Hexan und mehrtägige Lagerung bei 5°C ergibt einen beigefarbenen Niederschlag. Man filtriert, wäscht mit Hexan (2x5ml) und trocknet bei 60°C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum. Ausbeute: 2,23 g (55 %). Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{N}$ = 986,08 g/Mol): C 70,49 (69,43), H 6,64 (6,57), N 1,38 (1,42) %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 112,2, 113,8, 115,2, 140,1, 141,4, 143,2 ppm.

Beispiel 19: Darstellung von Ligand (L)

(L)

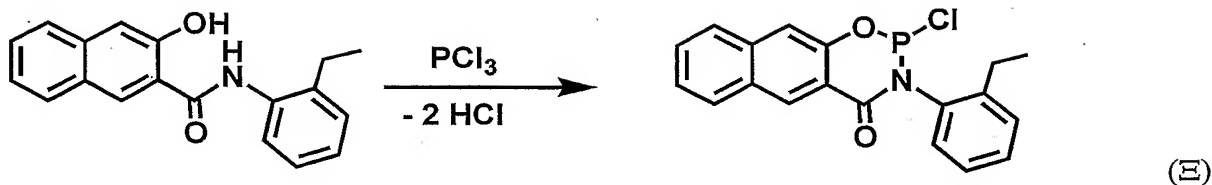
Die Darstellung erfolgt analog zu Ligand (M).

Es werden 2,957 g (3,482 mmol) des Hydroxyphosphites (Σ) (siehe Beispiel 3), eine äquimolare Menge an *n*-Butyllithium in Form einer 0,32 *M* Lösung und 1,015 g (3,656 mmol) der für die Synthese von (M) eingesetzten Cl-Phosphorverbindung eingesetzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Hexan (65 ml) verrührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Trocknen bei 60 °C
 10 Badtemperatur im Ölpumpenvakuum ergibt 3,615 g (94 %) der Zielverbindung. Elementaranalyse (ber. für $C_{69}H_{89}O_6P_2N = 1090,41$ g/Mol): C 75,68 (76,00), H 8,21 (8,23), N 1,30 (1,29) P 5,20 (5,68) %. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 112,4, 115,4, 141,9 ppm.

Beispiel 20: Darstellung von Ligand (P)

(P)

a) Darstellung des P-Cl-Bausteins (Ξ)



Zu einer Suspension von 20,23 g (69,44 mmol) 3-Hydroxy-naphthoe-2-carbonsäure-2-ethyl-anilid in Toluol (80 ml) tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren 18,5 ml einer 3,747 M Lösung (69,44 mmol) von Phosphortrichlorid in Toluol. Man erhitzt anschließend 5 h unter Rückfluss und engt im Vakuum zur Trockne ein. Der gebildete braune Rückstand wird in Dichlormethan (60 ml) aufgenommen. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand in warmem Toluol (50 ml) gelöst. Die nach mehrtägiger Lagerung bei 5 °C gebildete Kristallmasse wird abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen (10 ml) und bei 60 °C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so gewonnene Produkt (E) ist NMR-spektroskopisch rein Ausbeute: 13,18 g (60 % der Theorie. Elementaranalyse (ber. für $C_{19}H_{15}NO_2PCl = 355,76$ g/Mol): C 64,48 (64,15), H 4,13 (4,25), N 3,89 (3,94), P 8,73 (8,71), Cl 9,88 (9,97) %. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 138,2, 139,4 ppm.

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Δ)

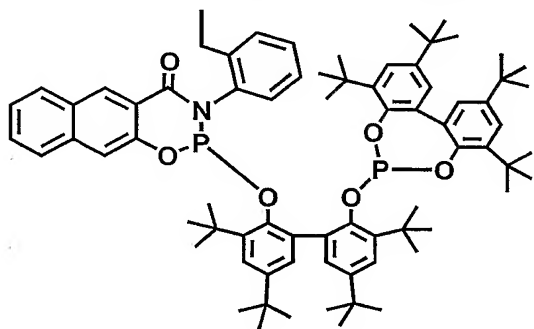
Zur Darstellung von (Δ) vergleiche die Angaben zur Synthese des Liganden (D).

c) Darstellung von Ligand (P)

Die Reaktion wird mit 3,078 g (4,133 mmol) des Hydroxyphosphites (Δ), 12,9 ml einer 0,32 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4,133 mmol) und 1,47 g (4,133 mmol) der Cl-Phosphorverbindung (E) durchgeführt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der sirupöse Rückstand zunächst mit heißem Hexan (100 ml) und anschließend bei Raumtemperatur mit Toluol (40 ml) extrahiert. Das Hexanfiltrat wird zu Hälfte eingengt und 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Hexan (10 ml) gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Toluolfiltrat wird zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff ist spektroskopisch zu dem aus Hexan erhaltenen identisch. Ausbeute: 2,42 g (55 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{63}H_{71}NO_{10}P_2 = 1064,20$ g/Mol): C 71,05 (71,11), H 7,01 (6,72), N 1,42 (1,32) P 5,55 (5,82) %. CI-MS (Isobutan):

m/e 1064 (18 %, M^+), 783 (12 %), 745 (85 %), 677 (60 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 112,2, 113,3, 113,8, 114,2, 115,6, 116,3, 139,8, 141,1, 141,6, 142,2, 143,0, 143,6 ppm

Beispiel 21: Darstellung von Ligand (O)



(O)

Die Reaktion wird mit 3,144 g (3,7 mmol) des Hydroxyphosphites (Σ), 11,6 ml einer 0,32 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (3,7 mmol) und 1,316 g der Cl-Phosphorverbindung (Ξ) zunächst analog zum Liganden (M) durchgeführt. Nach dem Rühren für 16 h bei Raumtemperatur wird noch 5 h auf 60 °C erhitzt, das Lösungsmittel dann im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan (60 ml) aufgenommen und filtriert. Einengen der Lösung auf das halbe Volumen und Stehenlassen über Nacht bei 5 °C ergibt einen kristallinen Niederschlag, der abfiltriert, mit 10 ml gekühltem Hexan gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 3,05 g (71 % der Theorie). Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{95}\text{NO}_6\text{P}_2 = 1168,52$ g/Mol): C 77,30 (77,09), H 8,52 (8,19), N 1,35 (1,20) %. CI-MS (Isobutan): m/e 1168 (30 %, M^+), 850 (51 %), 833 (84 %), 731 (81 %), 441 (100 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 112,6, 113,8, 118,9, 122,6, 142,2 ppm.

Hydroformylierungsbeispiele 22 bis 30

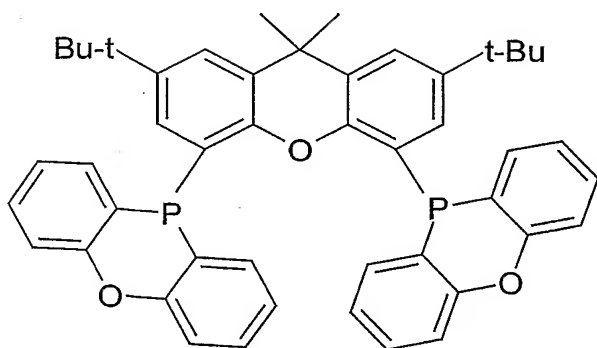
Die Versuche wurden durchgeführt wie oben für die Liganden (D), (E), (H) und (J) beschrieben. Für alle Versuche kamen 10 ml der 6,04 mM Lösung der Rhodiumausgangsverbindung zum Einsatz, entsprechend etwa 140 Masse-ppm Rhodium. Das Verhältnis Ligand/Rhodium betrug stets 5 (Ergebnisse siehe Tabelle 3).

Vergleichsbeispiele 31 bis 33

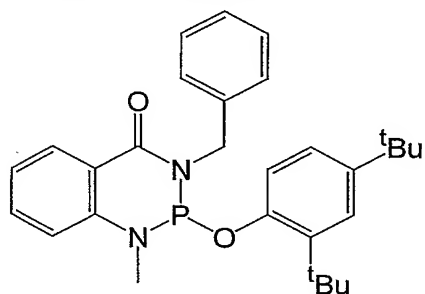
Die Versuche wurden durchgeführt wie oben für das Vergleichsbeispiel 16 beschrieben. Versuch 31 ergibt ähnliche Selektivitäten wie die Versuche 22 und 28. Die Ausbeute für den Katalysator mit dem Liganden M (Versuch 22) ist deutlich höher als mit dem Liganden X. Die Versuche 32 und 33 zeigen Beispiele mit innenständigen n-Octenen als Edukt, in denen Selektivitäten von 81,9 (Ligand X) und 83,9 % (Ligand Y) erreicht werden. Die Ausbeute liegt bei etwa 16,9 %. Im Vergleich hierzu erhält man z. B. mit den erfindungsgemäßen Liganden M und P bei der Umsetzung des innenständigen 2-Pentens (Versuche 23 und 29) sowohl höhere n-Selektivitäten als auch wesentlich höhere Ausbeuten (Tabelle 3).

Tabelle 3: Beispiele für die Hydroformylierung mit den Liganden (M), (L), (O) und (P)

Bsp-Nr.	Ligand	Olefin	Olefin:Rh	T[°C], p[bar], t[h]	Ausbeute [%]	n-Selektivität [%]
22	(M)	1-Octen	1556	100, 20, 3	62	94,6
23	(M)	2-Penten	630	120, 20, 6	86	80,9
24	(L)	1-Octen	1523	100, 20, 6	72	60,5
25	(L)	2-Penten	664	120, 20, 6	95	56,0
26	(O)	1-Octen	1546	100, 20, 3	26	77,1
27	(O)	2-Penten	1570	120, 20, 6	3	65,9
28	(P)	1-Octen	1540	100, 20, 3	45	92,4
29	(P)	1-Octen	1550	80, 20, 6	55	97,1
30	(P)	2-Penten	632	120, 20, 6	27	77,6
31	(X)	1-Octen	12613	120, 20, 3	46,2	92,4
32	(X)	n-Octene	12655	120, 20, 2,5	15,0	81,9
33	(Y)	n-Octene	12161	120, 20, 3	16,9	83,9

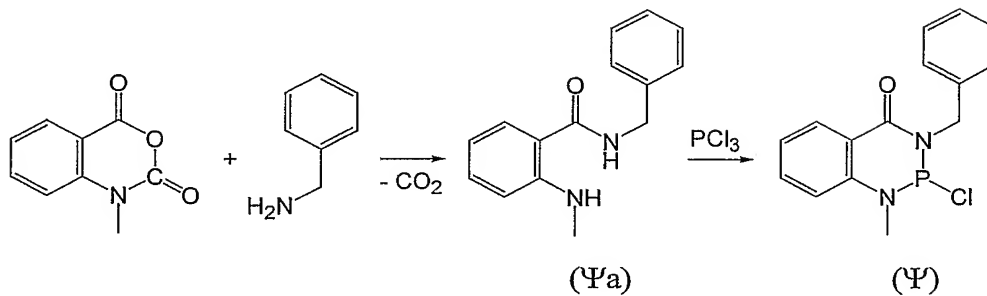


(Y)

Beispiel 34: Darstellung von Ligand (A)

(A)

5

a) Darstellung des P-Cl-Bausteins (Ψ)

10

Die Synthese wurde in Anlehnung an I. Neda, et al, Z. Naturforsch. 49b, 1994, 788-800 durchgeführt:

Zu einer Lösung von 30,2 g (0,153 mol) N-Methylisatonsäureanhydrid (90%ig) in 300 ml Dioxan (getrocknet) in einem mit 500 mL Schlenkrohr wurde innerhalb von 20 min unter
 15 Rühren mittels einer Spritze 27,4 g (28 mL; 0,253 mol) Benzylamin (99%ig) zugetropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 70 °C erwärmt und für 8 Stunden bei

dieser Temperatur gehalten. Über Nacht wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die gesamte Reaktionsmischung über eine Fritte filtriert. Der sehr geringe schwarze Niederschlag (Partikel) auf der Fritte wurde verworfen. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel mittels im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 120 ml Diethylether extrahiert. Das Produkt (Ψ a) kristallisiert nach 24 stündiger Lagerung bei $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus. Nach Filtration wurde das Produkt 2 x mit 50 ml Pentan gewaschen und anschließend getrocknet. Analyse: GC/MS: 27,33 min; m/e 240 (80 %, M^+), 134 (60 %), 106 (100 %).

In einem sekurierten 250 mL Schlenkrohr werden 12,1 g (0,05 mol) (Ψ a) und 10,1 g (14 mL) (0,1 mol) Triethylamin in 175 mL getrockneten Toluol gelöst. Zu der Lösung tropft man 6,9 g (4,4 mL) (0,05 mol) Phosphortrichlorid langsam und stetig unter Raumtemperatur zu. Diese Reaktionsmischung wird 4 h bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Anschließend wird das Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösemittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Es entsteht ein oranges, zähflüssiges Öl (Ψ). Analyse: GC/MS: 28,35 min; m/e 304 (100 %, M^+), 269 (100 %), 199 (55 %), 91 (100 %); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -Toluol): δ 127,9 ppm.

c) Darstellung des Liganden (A)

Zu einer Lösung aus 8,6 g (0,1 mol) (Ψ) in 100 ml Toluol wird tropfenweise bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung aus 5,8 g (0,028 mol) 2,4-Di-tert.-butylphenol und 6 g (= 8,4 ml; 0,06 mol) Triethylamin in 100 ml Toluol gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb von 14 h wird die Reaktionsmischung filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril umkristallisiert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -Toluol): δ 112,3 ppm.

Hydroformylierungsbeispiele 35 bis 37

Die Hydroformylierungsversuche wurden in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Flügelrührer und HPLC-Pumpe ausgestatteten 100 ml Autoklaven der Fa. Parr durchgeführt. In den Autoklaven wurden unter Argonatmosphäre 2,55 g einer Lösung von 0,357 Massen-% Rh-nonanoat in Toluol und 4,50 g einer Lösung von 2,204 Massen-% des Liganden (A) in Toluol eingefüllt. Die Toluolmenge wurde auf 30 g ergänzt.

Anschließend wurde das Rhodium-Ligand-Gemisch unter Rühren (1000 U/min) mit Synthesegas (CO/H₂ 1:1) auf einen Druck von 5 - 10 bar (Solldruck 20 bar) bzw. 10 - 15 bar (Solldruck 40 bar) gebracht und auf 100 °C bzw. 120 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur wurde 1-Octen über eine HPLC-Pumpe zugegeben und der Druck auf den Solldruck von 20 bar bzw. 40 bar nachgeregelt. Während der Versuchslaufzeit wurden in festgelegten Zeitabständen Proben gezogen. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck (Druckregler der Fa. Bronkhorst (NL)) über 5 h geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Versuchszeit auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und mit Argon gespült. Jeweils 0,2 ml der Autoklavenlösung wurden mit 0,8 ml n-Pentan versetzt und gaschromatographisch analysiert.

Tabelle 4: Beispiele für die Hydroformylierung mit (A)

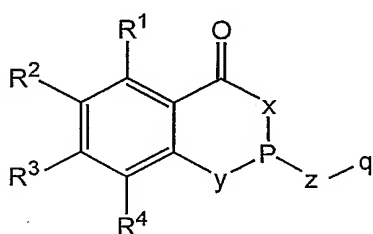
Bsp-Nr.	Ligand	Olefin	Rh [ppm], Ligand/Rh	T[°C], p[bar], t[h]	Ausbeute nach 3 h [%]	Ausbeute Nach 5 h [%]	n-Selekti- vität nach 3 h [%]	n-Selekti- vität nach 5 h [%]
35	(A)	1-Octen	40, 10/1	120, 20, 5	71	89	35,4	34,5
36	(A)	n-Octene	40, 10/1	120, 20, 5	48	70	44,6	32,3
37	(A)	n-Butene	40, 10/1	120, 20, 5	88	96	32,5	55,4
38	PPh ₃	1-Octen	40, 10/1	120, 20, 3	54,7	-	47,3	-
39	PPh ₃	n-Octene	40, 10/1	120, 20, 3	4,3	-	29,7	-
40	PPh ₃	n-Butene	40, 10/1	120, 20, 3	65,2	-	40,9	-

Vergleichsbeispiele 38 bis 40

- Die Versuche wurden durchgeführt wie oben für das Vergleichsbeispiel 16 beschrieben. Es wurde Triphenylphosphin als Ligand eingesetzt. Versuch 35, in dem 1-Octen umgesetzt wird, ergibt mit dem erfindungsgemäßen Liganden eine höhere Ausbeute als Vergleichsbeispiel 38. Im Versuch 36, in dem n-Octene umgesetzt werden, ist sowohl die Ausbeute als auch die n-Selektivität gegenüber Vergleichsversuch 39 deutlich gesteigert. Die Ausbeute mit n-Butenen als Edukt (Versuch 37) ist gegenüber Versuch 40 deutlich gesteigert (Tabelle 4).

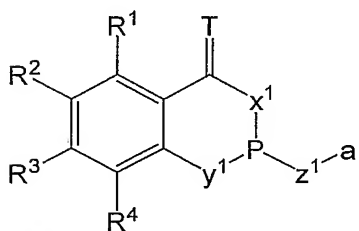
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, umfassend die Umsetzung eines Monoolefins oder Monoolefingemisches mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Heteroacylphosphits gemäß der allgemeinen Formel (1) oder einem entsprechenden Komplex mit einem oder mehreren Metallen der 4. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente



(1)

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und q jeweils gleich oder verschieden für einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 70 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen, x, y, z unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt und x, y, z nicht gleichzeitig für O stehen, mit der Maßgabe, dass wenn q einen Rest aufweist, der eine Struktureinheit (6c)



(6c)

aufweist, wobei die Reste R^1 bis R^4 die Bedeutung gemäß Formel (1) aufweisen, x^1 , y^1 , z^1 unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt, T ein Sauerstoff oder ein Rest NR^{30} ist, wobei R^{30} eine der Bedeutungen von q besitzt, die Position a als Anknüpfungspunkt dient,
x und x^1 nicht gleichzeitig N sein dürfen und
x nicht N sein darf wenn T gleich NR^{30} ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 und/oder R^3 und R^4 ein annelliertes, substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

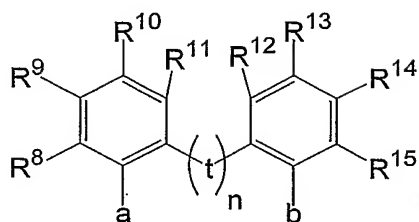
dadurch gekennzeichnet,

dass der Rest q aus den Resten W-R besteht, wobei W ein zweibindiger substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, gemischt aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, gemischt aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, heteroaromatischer, gemischt aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen ist und der Rest R für $-OR^5$, $-NR^5R^6$, Phosphit, Phosphonit, Phosphinit, Phosphin oder Heteroacylphosphit gemäß Formel (6c) steht, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und eine der Bedeutungen von R^1 besitzen.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass W für einen Rest gemäß der allgemeinen Formel (2) steht



(2)

wobei $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ und R^{15} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen,

t für einen zweiwertigen Rest $CR^{16}R^{17}$, $SiR^{16}R^{17}$, NR^{16} , O oder S steht und R^{16} und R^{17} wie R^5 and R^6 definiert sind, $n = 0$ oder 1 ist und die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

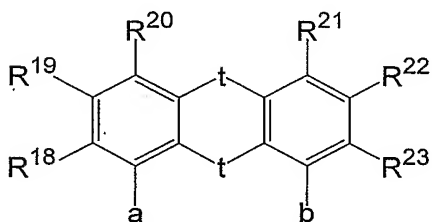
dadurch gekennzeichnet,

dass je zwei benachbarte Reste R^9 bis R^{15} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

6. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass W für einen Rest gemäß der allgemeinen Formel (3) steht:



(3)

wobei $R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}$ und R^{23} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen,

t für einen zweiwertigen Rest $CR^{16}R^{17}$, $SiR^{16}R^{17}$, NR^{16} , O oder S steht und R^{16} und R^{17} wie R^5 and R^6 definiert sind, $n = 0$ oder 1 ist und die Positionen a und b als

Anknüpfungspunkte dienen.

7. Verfahren nach Anspruch 6,

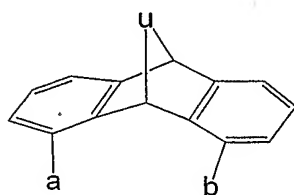
dadurch gekennzeichnet,

- 5 dass je zwei benachbarte Reste R^{18} bis R^{23} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7,

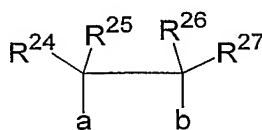
dadurch gekennzeichnet,

dass W für einen Rest gemäß der allgemeinen Formel (4) steht:

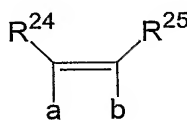


(4)

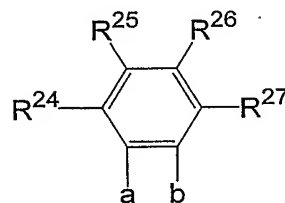
- 15 worin u für eine zweiwertige Gruppe steht, ausgewählt unter Resten der Formeln (5a), (5b) und (5c)



(5a)



(5b)



(5c)

- 20 in denen R^{24} , R^{25} , R^{26} und R^{27} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und die Position a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

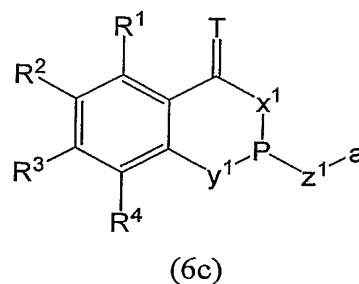
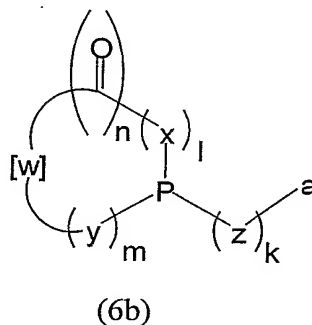
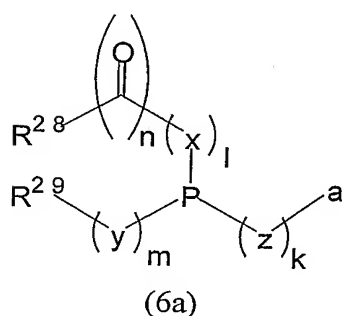
- 25 dass zwei benachbarte Reste R^{24} bis R^{27} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-

aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass R für Reste gemäß den allgemeinen Formeln (6a), (6b) und (6c) steht:



10 worin R^{28} und R^{29} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen, x , y , z und W die genannten Bedeutungen besitzen und $m = 0$ oder 1 ist, $n = 0$ oder 1 ist, $k = 0$ oder 1 ist, $l = 0$ oder 1 ist, und die Position a als Anknüpfungspunkt dient.

15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Metall der 4. bis 10. Gruppe des Periodensystems Rhodium, Platin, Palladium, Kobalt oder Ruthenium ist.

20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass weitere phosphorhaltige Liganden anwesend sind.

25 13. Verfahren zur Carbonylierung, Hydrocyanierung, Isomerisierung von Olefinen oder Amidocarbonylierung in Anwesenheit von Heteroacylphosphinen der Formel (1) oder deren Metallkomplexen, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und q jeweils gleich oder verschieden für einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatische,

heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 70 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen, x, y, z unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von R^1 besitzt.



Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von neuen Phosphororganischen Verbindungen und deren Metallkomplexen in katalytischen Reaktionen und die
5 Hydroformylierung von Olefinen in Anwesenheit dieser Verbindungen.

